

A4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-195618

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl. 832B 15/08
832B 7/02

(21)Application number : 05-338598

(71)Applicant : TOYO SEIKAN KAISHA LTD
MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : TSURUMARU MICHIKO
MASUDA KAZUHISA
TAKAHASHI KOJI
HIRAOKA TAKAYUKI
NIMI KOJI

(54) DRAWING SQUEEZE CAN AND RESIN COATED METAL PANEL THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent drawing squeeze can by providing a resin film consisting of a crystalline saturated polyester resin layer and a resin compsn. layer consisting of a saturated polyester resin and an ionomer resin on the single surface of a metal panel.

CONSTITUTION: A resin coated metal panel consists of a metal panel and the resin film provided on the single surface or both surfaces of the metal panel. The resin film consists of two layers of a crystalline saturated polyester resin layer derived from dicarboxylic acid consisting of 99-85mol% of terephthalic acid and 1-15mol% of isophthalic acid and a dihydroxy compd. and a resin compsn. layer consisting of 75-99 pts.wt. of a saturated polyester resin and 25-1 pts.wt. of an ionomer resin and laminated to the metal panel so that the resin compsn. layer comes into contact with the metal panel. As a result, the resin coated metal panel excellent in drawing squeeze moldability and the adhesion with the metal panel is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2677512

[Date of registration] 25.07.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-195618

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 A	7148-4F		
7/02	1 0 5	9268-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-338598

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000003768
東洋製罐株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(71) 出願人 000005887
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 鶴 丸 迪 子
東京都港区高輪2-15-34

(72) 発明者 増 田 和 久
神奈川県横浜市鶴見区元宮1-15-8

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこれからなる絞りしごき缶

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂層が積層された絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこのような樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶を提供する。

【構成】 本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上に設けられた樹脂被膜とからなり、この樹脂被膜は、

〔A〕 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕 (a) 飽和ポリエステル樹脂：75～99重量部、および(b) アイオノマー樹脂：25～1重量部からなる樹脂組成物層との2層からなるとともに、〔B〕樹脂組成物層が上記金属板に接するように積層されていることを特徴としている。本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板から形成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属板と、該金属板片面または両面上に設けられた樹脂被膜とからなり、

この樹脂被膜は、

〔A〕ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、

ジカルボン酸成分を 100 モル% とするとき、ジカルボン酸成分は、テレフタル酸 99～85 モル% とイソフタル酸 1～15 モル% とからなる結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕(a) 飽和ポリエステル樹脂：75～99 重量部、および(b) アイオノマー樹脂：25～1 重量部からなる樹脂組成物層との 2 層からなるとともに、

〔B〕樹脂組成物層が上記金属板に接するように積層されていることを特徴とする絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項 2】〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、〔B〕樹脂組成物層とは、膜厚比が〔A〕層：〔B〕層＝2：1～1：9 であることを特徴とする請求項 1 に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項 3】金属板上に設けられた樹脂被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることを特徴とする請求項 1 に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項 4】金属板が鋼板あるいはアルミニウム板であることを特徴とする請求項 1 に記載の絞りしごき缶用樹脂被覆金属板。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載の樹脂被覆金属板を、絞りしごき成形してなる絞りしごき缶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶に関し、さらに詳しくは特定の樹脂層が積層されてなる絞りしごき缶用樹脂被覆金属板およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、ブリキ板などの鋼板あるいはアルミニウム板を絞りしごき加工して得られる絞りしごき缶（以下 D I 缶という）は、継ぎ目がなく諸物性に優れており、広く用いられている。

【0003】このような D I 缶などには、金属板からの金属溶出による味の低下、フレーバーの低下、内容物の変質およびピンホールの発生などを防止するために、缶内面側に樹脂層を設けることがある。このような缶内面側に樹脂層が設けられた缶およびこのような缶を形成する樹脂被覆金属板としては、たとえば特開昭 51-130647 号公報には、飽和ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。また特開平 1-180336 号公報には、ポリブチレンテレフタレート層で被覆された鋼板が提案されており、

特開平 1-192545 号公報、特開平 2-57339 号公報、特開平 3-10835 号公報には、特定の飽和共重合ポリエステル層で被覆された鋼板およびこれから得られる容器が提案されている。

【0004】ところで、絞りしごき缶用鋼板に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従しうる優れた成形性が要求されると共に、鋼板から剥離しないような優れた密着性が要求される。さらにこの樹脂には、打缶時、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得るような優れた耐衝撃性が要求される。また保存時に腐食の原因となるピンホールがないとともに、飲料の味に影響を及ぼさないすなわちフレーバー性に優れることなどの特性が要求される。

【0005】しかしながら従来の缶用鋼板に被覆される樹脂は、このような要求を必ずしも満足するものではなかった。たとえば、絞りしごき加工時に樹脂被膜中にピンホールを生じることがあった。また製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱された缶は、耐衝撃性が低下することがあった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであり、絞りしごき成形性に優れ、金属板との密着性に優れるとともに耐衝撃性にも優れ、さらにピンホールがなく、フレーバー性に優れるなどの特性を有する樹脂層が積層された樹脂被覆金属板、およびこのような樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、該金属板片面上に設けられた樹脂被膜とからなり、この樹脂被膜は、

〔A〕ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導され、ジカルボン酸成分を 100 モル% とするとき、ジカルボン酸成分は、テレフタル酸 99～85 モル% とイソフタル酸 1～15 モル% とからなる結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

〔B〕(a) 飽和ポリエステル樹脂：75～99 重量部、および(b) アイオノマー樹脂：25～1 重量部からなる樹脂組成物層との 2 層からなるとともに、〔B〕樹脂組成物層が上記金属板に接するように積層されていることを特徴としている。

【0008】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板から形成されている。

【0009】

【発明の具体的説明】以下に本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板、およびこの樹脂被覆金属板からなる絞りしごき缶について説明する。

【0010】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、金属板と、金属板片面上に設けられた樹脂組成物被膜とからなる。本発明では、金属板として、一般的に

缶用途に用いられている従来公知の金属が広く用いられ、具体的に、表面が公知の方法でSn（錫）メッキされた鋼板（ブリキ）、錫無し鋼板（ティンフリースチール、電解クロム酸処理鋼板）あるいはアルミニウム板などが用いられる。

【0011】この金属板は、厚さが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～2mmである。この金属板片面上または両面上には、

【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、

【B】(a) 飽和ポリエステル樹脂、および(b) アイオノマー樹脂からなる樹脂組成物層との2層からなる樹脂被膜が形成されている。

【0012】本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂および(a) 飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とから誘導される構成単位から形成されている。

【0013】このうち【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂は、特定の2種のジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸成分を含む共重合ポリエステルである。本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂を形成しているジカルボン酸成分は、ジカルボン酸成分を100モル%としたときに、テレフタル酸99～80モル%、好ましくは95～85モル%と、イソフタル酸1～20モル%、好ましくは5～15モル%とからなっている。

【0014】また【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂を形成しているジヒドロキシ成分としては、具体的には、エチレングリコール、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。

【0015】上記のような【A】結晶性飽和ポリエステルは、発明の目的を損なわない範囲で、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでもよい。

【0016】本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、*o*-クロロフェノールに溶解することによって確認される。

【0017】本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステルは、*o*-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、それぞれ通常0.5～1.4dl/g、好ましくは0.5～1.0dl/g、さらに好ましくは0.6～1.0dl/gであることが好ましい。

【0018】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する飽和ポリエステルは、溶融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて好ましい。

【0019】本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が、通常50～120℃、好ましくは60～100℃であり、低温結晶化温度(T_c)が、通常130～210℃、好ましくは140～200℃であり、結晶融解温度(T_m)が、通常210～265℃、好ましくは220～260℃であることが望ましい。

【0020】本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂は、X線回折法によって測定される結晶化度が、5～75%、好ましくは10～60%であることが望ましい。

【0021】上記のような組成を有する本発明で用いられる【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂は、加工性に優れているとともに、この【A】結晶性飽和ポリエステル樹脂から形成される被膜は、テレフタル酸とエチレングリコールとから誘導される従来公知のポリエステル樹脂から形成される被膜に比べて、テルペン系臭気を吸着しにくく、保香性に優れている。

【0022】本発明において、【B】樹脂組成物層を形成する際に用いられる(a) 飽和ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分が、テレフタル酸またはそのエステル誘導体（たとえば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど）からなり、ジヒドロキシ成分が、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体（たとえばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど）からなる。

【0023】この(a) 飽和ポリエステルは、他のジカルボン酸および/または他のジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を40モル%以下の量で含有してもよい。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0024】これらのテレフタル酸以外のジカルボン酸は、そのエステル誘導体として用いてもよい。またエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類、ヒドロキノン、2,2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0025】これらのジヒドロキシ化合物は、そのエステル誘導体として用いてもよい。また本発明で用いられ

る(a) 飽和ポリエステルは、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量、たとえば2モル%以下の量で含んでいてもよい。

【0026】このような(a) 飽和ポリエステルは、実質上線状であり、このことは該飽和ポリエステルが、*o*-クロロフェノールに溶解することによって確認される。本発明で用いられる飽和ポリエステルは、*o*-クロロフェノール中で25℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、通常0.5~1.4dl/g、好ましくは0.5~1.0dl/g、さらに好ましくは0.6~1.0dl/gであることが望ましい。

【0027】このような極限粘度 $[\eta]$ を有する(a) 飽和ポリエステルは、溶融成形性および絞りしごき成形性に優れるとともに耐衝撃性などの機械的強度にも優れていて好ましい。

【0028】本発明で用いられる(a) 飽和ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が、通常50~120℃、好ましくは60~100℃であることが望ましい。この(a) 飽和ポリエステル樹脂は、非晶性であっても結晶性であってもよく、結晶性である場合には、結晶融解温度(T_m)が、通常210~265℃、好ましくは220~260℃であり、低温結晶化温度(T_c)が、通常130~210℃、好ましくは135~205℃であることが望ましい。

【0029】本発明では、(a) 飽和ポリエステル樹脂として、特に限定されないが、上記のうちでも金属との接着性が優れ、かつ耐衝撃性に優れている点で、非晶性あるいはほぼ非晶性である飽和ポリエステル樹脂を用いることが好ましい。

【0030】本発明において、[B] 樹脂組成物層を形成する際に用いられる(b) アイオノマー樹脂としては、従来公知のアイオノマー樹脂が広く用いられるが、このアイオノマー樹脂は、エチレンと α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が金属陽イオンで中和されたイオン性塩である。

【0031】この α 、 β -不飽和カルボン酸としては、炭素数3~8の不飽和カルボン酸、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノメチルエステルなどが挙げられる。

【0032】このようなエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基を中和する金属陽イオンとしては、具体的に、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Zn^{++} 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Mn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} などの1~2価の金属陽イオンが挙げられる。また金属陽イオンで中和されてない残余のカルボキシル基の一部は、低級アルコールでエステル化されていてもよい。

【0033】本発明で用いられる(b) アイオノマー樹脂は、上述のようにエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体の金属塩であるが、金属塩を形成するためのエチレン・不飽和カルボン酸との共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を、80~99モル%、好ましくは85~98モル%であり、不飽和カルボン酸から誘導される構成単位(カルボキシル基を有する構成単位)を1~20モル%、好ましくは2~15モル%の量で含有している。

【0034】本発明で用いられる(b) アイオノマー樹脂では、エチレンと不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部が、具体的には15~100%のカルボキシル基が中和されている。この中和度は、好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~70%であり、このような中和度の(b) アイオノマー樹脂から形成される組成物は、溶融押出性に優れている。

【0035】このような(b) アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の一部または全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの金属イオンで中和されたアイオノマー樹脂が挙げられる。

【0036】これらのうち、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸の共重合体(カルボキシル基を有する構成単位が2~15モル%)中のカルボキシル基の30~70%が、Na、Zaなどの金属で中和されたものが好ましい。

【0037】またNa、Zaなどの金属で中和されたものと、中和されていないものとをブレンドして用いることもできる。

【0038】これらアイオノマー樹脂としては、“ハイミラン”(商品名:三井デュポンポリケミカル社製)などの市販品を使用することができる。本発明において、

[B] 樹脂組成物は、(a) 飽和ポリエステル樹脂と(b) アイオノマー樹脂との合計を100重量部としたときに、上記のような(a) 飽和ポリエステル樹脂を75~99重量部、好ましくは80~95重量部の量で、(b) アイオノマー樹脂を1~25重量部、好ましくは20~5重量部、さらに好ましくは18~7重量部の量で含有している。

【0039】このような[B] 樹脂組成物は、冷結晶化熱量が27J/g以下であり、かつ融解熱量が30J/g以下であることが望ましい。なお冷結晶化熱量(J/g)は、示差熱分析計(Perkin Elmer-7型)を用いて10℃/分の昇温速度で測定したときに観察される結晶化による発熱量である。

【0040】上記のような[B] 樹脂組成物は、従来公知の樹脂組成物の調製方法により調製することができ、

具体的には、(a) 飽和ポリエステル樹脂と(b) アイオノマー樹脂とを、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどにより混合した後、さらに押出機、ニーダーバンパリーミキサーなどで溶融混合することにより調製することができる。

【0041】本発明において、金属板上に積層される樹脂被膜は、上記のような[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、[B] 樹脂組成物層との2層からなるとともに、[B] 樹脂組成物層が上記金属板に接するように積層されている。

【0042】このように積層された樹脂層の厚さは、2層の合計で、通常5～500μm、好ましくは10～100μm、特に好ましくは20～60μmである。またこれら[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と、[B] 樹脂組成物層との2層の膜厚比は、[A] 層：[B] 層＝2：1～1：9であることが好ましい。

【0043】[A] 層／[B] 層が2を超えていると、耐衝撃強度に劣ることがある。一方、[A] 層／[B] 層が1／9未満であると、金属板上へ均一な膜厚で連続的にラミネートすることが困難なことがあり、また得られる缶にはピンホールが発生することがある。

【0044】上記のような本発明に係る樹脂被覆金属板は、たとえば以下のように製造される。

(1) [A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂と上記のように調製された[B] 樹脂組成物とを、2層押出Tダイにより金属板上に[B] 樹脂層が金属板に接するように同時に押し出す。

【0045】(2) 一旦[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と[B] 樹脂組成物層とからなるフィルムを形成し、このフィルムと金属板とを[B] 樹脂組成物層が金属板に接するように貼り合わせる。

【0046】(3) また金属板上に[B] 樹脂組成物層を形成し、次いでこの[B] 樹脂組成物層上に[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層を形成することもできる。上記のように金属板上に樹脂層を被覆するに際しては、押出機から溶融状態で押し出されて金属板上に被覆された樹脂被膜は、急冷することが好ましい。

【0047】このように金属板上に設けられた樹脂被膜は、実質的に未配向であり、かつ非晶状態であることが好ましい。また上記のような樹脂被膜を金属板上に形成するに際しては、必要に応じて耐候安定剤、滑剤、熱安定剤、耐衝撃改良剤などの添加剤を各樹脂層中に含有させてもよく、さらにこれらの添加剤は予め各樹脂と添加剤とからなるマスターバッチを形成してから添加してもよい。

【0048】これらのうち2層押出Tダイにより同時に押し出す(1)の方法は、製造コスト面に優れるとともに、この方法により得られる樹脂被覆金属板からはピンホールのない品質に優れた絞りしごき缶を最も形成しやすいため好ましい。なお一旦フィルムにしてから張り合

わせる(2)の方法は、(1)の方法に比べて製造コストがかさむとともに得られる樹脂被覆金属板はピンホール試験の結果に劣ることがある。また(3)の方法は、特定の膜厚比を有する均一な2層構造の膜が得られないことがあり、[A] 層と[B] 層との間の密着性に劣ったり、異物(ゴミ)などが混入したりすることがある。

【0049】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように金属板と、この片面上に、[A] 結晶性飽和ポリエステル樹脂層と[B] 樹脂組成物層とが上記のような膜厚比でかつ[B] 樹脂組成物層が金属板に接するように積層された被膜とからなり、優れた耐衝撃性を有するとともに成形性特に絞りしごき成形性に優れ、成形時に被膜中にピンホールを生じることなく均一加工される。またこの樹脂被膜は、金属板との密着性にも優れ、成形時の加工追従性に優れるため、外観に優れた缶が得られる。

【0050】本発明に係る樹脂被覆金属板は、上記のように特定の樹脂層で形成されることによって優れた絞りしごき加工性などの特性を発現することができる。

【0051】なお[A] 層をホモポリエチレンテレフタレートで形成すると、製缶後にプリスターを発生することがある。また[A] 層をイソフタル酸成分を20モル%で含む共重合ポリエステルで形成すると、製缶時のポンチ抜けが悪く、連続的に缶を製造することが困難となることがあり、しかも得られる缶はピンホール試験およびフレーバー吸着特性などの評価に劣ることがある。

【0052】また[B] 層を形成する樹脂組成物を調製する際に、(b)アイオノマー樹脂を25重量部を越える量で用いると、(b)アイオノマー樹脂と(a)ポリエステル樹脂とは均一に混合されにくくなる。このため、(b)アイオノマー樹脂を25重量部を越える量で含む樹脂組成物は、ブツ、ゲルを発生するなどして金属板上に樹脂層を一定の膜厚の樹脂層を形成しにくく、また絞りしごき加工時にピンホールを生じることがある。さらに得られる絞りしごき缶は、フレーバー吸着が大きいなどの問題もある。一方(b)アイオノマー樹脂を用いずに[B] 層を形成すると、衝撃強度に劣り、脆くなることがある。

【0053】さらに上記のような樹脂被膜に代えて、[A] 層がたとえばジカルボン酸成分の90～100モル%がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレートまたはポリブチレンテレフタレート；75～100重量部と、アイオノマー；0～25重量部とからなる組成物で形成され、[B] 層がジカルボン酸成分の75～100モル%がテレフタル酸であるポリエチレンテレフタレート；1～40重量部と、ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるポリブチレンテレフタレート；30～85重量部と、アイオノマー；10～30重量部とからなる組成物で形成された金属板を絞りしごき加工すると、ピンホールを生じ易く、実用的な缶を得ることが難しいだけでなく、得られる缶はフレーバー吸

着が非常に大きく清涼飲料用途に好適な絞りしごき缶を得ることが困難である。

【0054】また絞りしごき缶を製造する際に、ポリエチレンテレフタレートと、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸とを含む共重合ポリエステルと、アイオノマーとからなる組成物を被覆した金属板を用いると、絞りしごき加工時にピンホールを生じ易く、また膜厚および結晶性のバラツキが大きくなり、絞りしごき缶を安定的に得ることが困難である。

【0055】本発明に係る絞りしごき缶は、上記のような樹脂被覆金属板が絞りしごき加工されてなる。この際、金属板の片面のみに樹脂被膜が設けられた樹脂被覆金属板が用いられる場合には、樹脂被覆面が缶内面側になるように絞りしごき加工される。

【0056】なお上記の樹脂被覆金属板から絞りしごき缶を製造する際に、樹脂被膜が両面に設けられた樹脂被覆金属板を用いると、缶内面だけでなく缶外面も樹脂で被覆された絞りしごき缶が得られるので、通常製缶後に行われる缶外面の塗装工程を省くことができ、溶媒が飛散するなどの塗装時の問題点もないとともに、製缶設備を大幅に縮小することもできる。

【0057】絞りしごき缶（DI缶）を製造する方法は、公知の各種の方法が採用できる。最も一般的な方法としては、しごきポンチを用いて一段階もしくは数段階しごき加工する方法により製造することができる。

【0058】たとえば、絞りしごき加工は、下記のような条件下に行うことができる。

プランク径 … 100～200mm

絞り条件 … 1段絞り比 1.1～2.4

2段絞り比 1.1～1.6

絞りしごき径…3段アイアニング 20～100mmφ

総しごき率 … 20～80%

本発明に係る絞りしごき缶は、金属板上に〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層と〔B〕樹脂組成物層との2層の被膜が〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂層が缶の内容物と接するように形成されており、特にテルペン系臭気の吸着が少なく、フレーバー性（保香性）に優れており、被膜中にピンホールなどがなく、内容物の長期保存性に優れる。

【0059】

【発明の効果】本発明に係る絞りしごき缶用樹脂被覆金属板は、樹脂と金属板との密着性に優れており、絞りしごき成形性に優れ、成形加工時の樹脂の追随性に優れており、フィッシュアイが少なく外観に優れた絞りしごき缶を形成しうる。

【0060】また本発明に係る絞りしごき缶は、打缶、缶詰工程および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性を有しており、製缶後、乾燥、印刷、焼き付けなどの工程において加熱されても、優れた耐衝撃性を保持している。

【0061】本発明に係る絞りしごき缶は、ピンホールがなく、内容物の長期保存性に優れるとともに内容物の香り、フレーバー性（保香性）などの保存性にも優れている。

【0062】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0063】

【実施例1～8】表1に示す〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂と、表1に示すような組成を有する〔B〕(a)飽和ポリエステル樹脂および(b)アイオノマー樹脂（ハイミラン1706：三井デュポン株式会社、商品名；実施例8を除く）とからなる樹脂組成物とを、両面に片面あたり2.8g/m²のSnめっきが施された鋼板（板厚0.245mm、硬度T-4相当）の片面のSnめっき層上に、2種2層押出Tダイを用いて、表1に示す膜厚比で〔B〕層が鋼板と接するようにして30μmの合計膜厚で被覆した。被覆時の鋼板は、加熱したのを用い、Tダイで樹脂が被覆された鋼板は10秒以内に100℃以下まで急冷した。

【0064】表1に、〔A〕結晶性飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]と(a)飽和ポリエステル樹脂それぞれのT_g（ガラス転移温度）、T_m（融点）、T_c（低温結晶化温度）を示す。

【0065】なおT_g、T_m、T_cは、示差熱分析計（Perkin Elmer-7型）を用いて10℃/分で昇温速度で測定した。昇温時にみられるT_gはピークの接線の交点の温度とし、T_cおよびT_mはピークの頂点の温度とした。

【0066】このようにして得られた常温の樹脂被覆鋼板を、樹脂被覆面が缶内面となるようにして下記の成形条件にて絞りしごき加工を行って絞りしごき缶を製造した。

【0067】＜成形条件＞

1. 絞りしごき加工直前の樹脂温度：常温

2. プランク径：137mm

3. 絞り条件：1段絞り比 1.6

2段絞り比 1.3

4. しごきポンチ径：3段アイアニング65.8mmφ

5. 総しごき率：67%

【0068】(i) 缶内面被覆樹脂の密着性評価

絞りしごき加工後、缶の内面を洗浄し、オープンにて210℃で10分空焼き後の缶の先端部の樹脂のはがれの程度を観察し、評価した。評価基準を表2に示す。

【0069】(ii) プリスター評価

絞りしごき加工後、缶の内面を洗浄し、缶をふせた状態でオープンにて210℃で10分空焼き後の缶の底部に形成されたプリスター（膨れ）を観察、評価した。評価基準を表2に示す。

【0070】(iii) 樹脂被膜の耐衝撃性の評価
 缶外面の塗装、焼き付け後の絞りしごき缶に1.0%の食塩水を充填し、120℃で30分レトルト処理した。処理後、室温まで冷却後30cmの高さから45度の角度の鉄板に底部より落下した。落下後、缶内部の食塩水を捨てて、衝撃部付近に少しのこした食塩水を陰極とし、缶の外壁を陽極として6Vの電流を流した。このときに流れる電流値(mA)を測定した。評価基準を表2に示す。

【0071】(iv) 缶内面被覆樹脂のピンホール評価または硫酸銅試験

ピンホール評価

絞りしごき加工後、オープンにて210℃で10分空焼き後の缶に1.0%の食塩水を充填し、食塩水を陰極に、缶の外壁を陽極として6Vの電流を流した。このときに流れる電流値(mA)を測定した。評価基準を表2に示す。

【0072】硫酸銅試験

得られた缶の中に、硫酸20g/リットル、硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)50g/リットルを含む銅の化学メッキ液を入れて10分間放置し、液を除去、水洗した後、析出した銅を観察した。缶内面の樹脂層に欠如(ピンホール)があれば、欠如部から鉄が溶出して銅が置換メッキされる。

【0073】(V) フレーバー吸着特性の評価

上記のようにして得られた缶の内面を洗浄し、210℃

のオープンを用いて約2分間で乾燥した。さらに缶外面を塗装、焼き付けを行った。こうして得られた缶に20ppmのリモネンを含有する5%エタノール溶液を充填し、20℃、10日間放置した。リモネンのフィルムへの吸着量を、下記のような比較例1で得られる缶(内面にホモPETを用いたとき)を100として比較した。

【0074】

【比較例1】表1に示すような結晶性飽和ポリエステル樹脂からなる被膜(単層)を30μmの厚みで形成した以外は、実施例と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。

【0075】この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した。結果を表3に示す。

【0076】表1に、この結晶性飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]、T_g、T_m、T_cを示す。

【0077】

【比較例2】表1に示すような飽和ポリエステル樹脂からなる被膜(単層)を30μmの厚みで形成した以外は、実施例と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。

【0078】この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した。結果を表3に示す。

【0079】表1に、この結晶性飽和ポリエステル樹脂の固有粘度[dl/g]、T_g、T_m、T_cを示す。

【0080】

【表1】

表 1

	層	各層の飽和ポリエステル樹脂						[B] イオノマー 樹脂 ^{*5} 重量部	膜厚比 [A] — [B]
		組 成	固有粘度 [dl/g]	DSC					
				T _g (℃)	T _c (℃)	T _m (℃)			
実施例1	[A]	イソフタル酸 ^{*1} 50%	1.1	71	152	238		1	
	[B]	イソフタル酸 ^{*2} 16%	0.85	73	156	229	17	2	
実施例2	[A]	イソフタル酸 50%	1.1	71	152	238		1	
	[B]	イソフタル酸 7.7%	0.68	72	155	232	15	3	
実施例3	[A]	イソフタル酸 50%	1.1	71	152	238		1	
	[B]	イソフタル酸 6.9%	0.85	72	154	234	17	2	
実施例4	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	156	229	17	2	
実施例5	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 7.7%	0.68	72	155	232	15	3	
実施例6	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 6.9%	0.85	72	154	234	17	2	
実施例7	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	CHDM ^{*3} 30%	0.85	76	—	—	12	2	
実施例8	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	15 ^{*6}	2	
比較例1	ホモPET ^{*4}		1.5	73	169	252			
比較例2	CHDM 50%		1.1	73	174	240			

【0081】*1) [A] 共重合ポリエステル樹脂：ジカルボン酸成分を100モル%とする。イソフタル酸以外のジカルボン酸成分はテレフタル酸である。

*2) (a) 共重合ポリエステル樹脂；ジカルボン酸成分を100モル%とする。

【0082】イソフタル酸以外のジカルボン酸成分はテレフタル酸である。

*3) (a) 共重合ポリエステル樹脂；ジヒドロキシ成分を100モル%とする。

【0083】CHDM（シクロヘキサンジメタノール）

以外のジヒドロキシ成分は、エチレングリコールである。

【0084】*4) ホモPET：三井ペット樹脂（株）製結晶性ポリエステル。

*5) [B] 樹脂組成物：アイオノマー樹脂と飽和ポリエステル樹脂との合計が100重量部である。

【0085】*6) アイオノマー：ハイミラン1707（三井・デュポンポリケミカル社製、商品名）

【0086】

【表2】

表 2

評 価	(i) 密着性試験	(ii) プリスター	(iii) 衝撃試験 (mA)	(iv) ビンホール試験 (mA)
◎	剥離なし	プリスターなし。	0	0
○	0.5mm 以下の剥離がある。	直径2mm 以下のカスターが希にある。	0.01~0.03	0.0~0.5
△	0.5~1.0mm 剥離が部分的にある。	直径2mm 以下のカスターがほぼ全数にある。	0.03~0.10	0.5~1.0
×	0.5~1.0mm 剥離がある。	全缶に直径5mm 以下のカスターがある。	0.10~1.00	1.0~2.0
×	2.0mm 以上の剥離がある。	全缶に直径10mm 以下のカスターがある。	1.0~10.0	2.0~5.0
×	全面に剥離がある。	非常に大きいカスターが全缶にある。	10.0以上	5.0 以上

【0087】

* * 【表3】
表 3

	密着性	プリスター	衝撃試験	ビンホール試験	フローバー吸着
実施例1	◎	◎	◎	○	62
実施例2	◎	◎	◎	○	58
実施例3	○	◎	◎	○	57
実施例4	◎	◎	◎	○	37
実施例5	◎	◎	◎	○	38
実施例6	○	◎	◎	○	36
実施例7	◎	△	◎	○	37
実施例8	◎	◎	◎	○	39
比較例1	×	×	×	×	100
比較例2	×	△	×	×	116

【0088】

【比較例3~6】表4に示すような飽和ポリエステル樹脂からなる被膜を30 μ mの厚みで形成した以外は、実施例と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した結果を表5に示す。

【0089】

【比較例7】表4に示すようなポリエチレンテレフタレート(PET)(IV=0.69)を常法により溶融押出し、縦3.5倍、横3.7倍に逐次2軸延伸して、2

40 35℃で緊張熱固定し厚さ16 μ mのPET-BO(2軸延伸PET)フィルムを作成した。得られたPET-BO被膜上に表4に示す[B]層を14 μ mの厚さに押出ラミネートして2層フィルムを作成した。実施例と同様の鋼板上に、[B]層が鋼板に接するように鋼板温度220℃にて接着し、水冷して樹脂被覆金属板を作成した。この樹脂被覆金属板を実施例と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例と同様にして試験評価した結果を表5に示す。

【0090】

【表4】

表 4

	各層の飽和ポリエステル樹脂			7イオマー樹脂*1 重量部	膜厚比 [A] [B]
	組 成		固有粘度 [dl/g]		
比較例 3	[A]	C o - P E T ** (TA/IA=90/10)	1. 1		1
	[B]	ポリエチレンテレフタレート 3.5重量部 C o - P B T ** 5.0重量部 (TA/IA=70/30)	0. 9 2	1.5	2
比較例 4	[A]	C o - P E T (TA/IA=90/10)	1. 1		1
	[B]	C o - P E T 5.0重量部 (TA/IA=70/30) ポリブチレンテレフタレート 3.5重量部	0. 9 3	1.5	2
比較例 5	[A]	ポリブチレンテレフタレート	1. 6		1
	[B]	C o - P E T (TA/IA=90/10)	0. 8 5	1.7	2
比較例 6	[A]	C o - P E T (TA/IA=90/10)	1. 1		1
	[B]	C o - P E T (TA/IA=90/10)	0. 8 5	3.0	2
比較例 7	[A]	P E T - B O フィルム**	0. 6 9		1
	[B]	C o - P E T (TA/IA=90/10)	0. 8 5	1.7	1

* 1) [B] 樹脂組成物；アイオノマー樹脂とポリエステル樹脂との合計が100重量部である。

* 2) C o - P E T；ジカルボン酸成分がテレフタル酸 (TA) /イソフタル酸 (IA) (モル比) とからなり、
ジヒドロキシ成分がエチレングリコールである共重合ポリエステル

* 3) C o - P B T；ジカルボン酸成分がテレフタル酸 (TA) /イソフタル酸 (IA) (モル比) とからなり、
ジヒドロキシ成分が1,4-ブタンジオールである共重合ポリエステル

* 4) P E T - B O；2軸延伸ポリエチレンテレフタレート

表 5

	(i) 密着性評価	(ii) カスター 評価	(iii) 耐衝撃試験	(iv) ビネール 試験	(v) フレーマー 吸着
比較例3	×	×	××	×××	85
比較例4	×	×	××	×××	88
比較例5	△	×	×××	××	*
比較例6	×	△	×	××	40
比較例7	×	×	×	×××	120

*吸着量が他のものと比べて大変多い。

【0092】

【実施例9～16】表6に示すような飽和ポリエステル樹脂からなる被膜を30 μ mの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表8に示す。

【0093】

【比較例8～14】表7に示すような飽和ポリエステル樹脂からなる被膜を30 μ mの厚みで形成した以外は、実施例1と同様にして、樹脂被覆金属板を得た。この樹脂被覆金属板を実施例1と同様にして製缶した。得られた缶について、実施例1と同様にして試験評価した結果を表8に示す。

【0094】

【表6】

表 6

	層	各層の飽和ポリエステル樹脂						[B] アセチン- 樹脂 ⁵	膜厚比 [A] — [B]
		組 成	固有粘度 [dl/g]	DSC					
				Tg (℃)	Tc (℃)	Tm (℃)	重量部		
実施例9	[A]	イソフタル酸 20%	1.1	71	148	245		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	15	2	
実施例10	[A]	イソフタル酸 15%	1.1	72	155	230		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	15	2	
実施例11	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	25	2	
実施例12	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		2	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	15	1	
実施例13	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	イソフタル酸 10%	0.85	73	155	229	15	9	
実施例14	[A]	イソフタル酸 20%	1.1	71	148	245		1	
	[B]	CHDM 10%	0.85	73	177	235	15	2	
実施例15	[A]	イソフタル酸 15%	1.1	72	155	230		1	
	[B]	CHDM 10%	0.85	73	177	235	15	2	
実施例16	[A]	イソフタル酸 10%	1.1	72	167	223		1	
	[B]	CHDM 10%	0.85	73	177	235	25	2	

【0095】

【表7】

表 7

	各層の飽和ポリエステル樹脂						[B] 743/マ- 樹脂*5 重量部	膜厚比 [A] — [B]
	組 成		固有粘度 [dl/g]	DSC				
				Tg (℃)	Tc (℃)	Tm (℃)		
比較例 8	[A]	ホモPET*4	1. 5	73	174	240		1
	[B]	イワナ 酸*2 10重量%	0. 85	73	155	229	15	2
比較例 9	[A]	イワナ 酸*1 20重量%	1. 1	73	—	—		1
	[B]	イワナ 酸 10重量%	0. 85	73	155	229	15	2
比較例10	[A]	イワナ 酸 10重量%	1. 1	72	167	223		1
	[B]	イワナ 酸 20重量%	0. 85	73	—	—	0	2
比較例11	[A]	イワナ 酸 10重量%	1. 1	72	167	223		3
	[B]	イワナ 酸 10重量%	0. 85	73	155	229	15	1
比較例12	[A]	イワナ 酸 10重量%	1. 1	72	167	223		1
	[B]	イワナ 酸 10重量%	0. 85	73	155	229	15	10
比較例13	[A]	ホモPET*4	1. 1	73	169	252		1
	[B]	CHDM*3 10重量%	0. 85	73	177	235	15	2
比較例14	[A]	イワナ 酸 20重量%	1. 5	73	—	—		1
	[B]	CHDM 10重量%	0. 85	73	177	235	15	2

*1、*2、*3、*4：表1と同じ意味である。

【0096】表6、表7において、*5) [B] 樹脂組成物：アイオノマー樹脂と飽和ポリエステル樹脂との合

計が100重量部である。

【表8】

表 8

	(i) 密着性試験	(ii) プリスター 試験	(iii) 衝撃後電流試験 (mA/缶)	(iv) 破壊試験結果 (腐析出観察)	(v) フレーバー 吸着	総合評価
実施例9	○	○	0.0~0.0	無	84	○
実施例10	○	○	0.0~0.3	無	28	○
実施例11	○	○	0.0~0.2	無	40	○
実施例12	○	○	0.0~0.0	無	37	○
実施例13	○	○	0.0~0.1	無	43	○
実施例14	○	○	0.0~0.0	無	82	○
実施例15	○	○	0.0~0.0	無	31	○
実施例16	○	○	0.0~0.0	無	37	○
比較例8	○	×	0.5~1.2	無	105	×
比較例9	○	△	1.2~3.9	有	170	×
比較例10	○	△	5.2~20.1	有	41	×
比較例11	○	○	2.2~8.7	無	43	×
比較例12	○	○	0.2~3.6	有	48	×
比較例13	○	×	0.4~3.2	無	101	×
比較例14	○	△	4.2~7.9	有	181	×

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 浩二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 平岡 孝之
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内
(72)発明者 新美 宏二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内